

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-145794

(43)Date of publication of application : 14.11.1979

(51)Int.Cl.

G08G 73/10  
G03C 1/68  
G03F 7/08  
H01L 21/302

(21)Application number : 53-043288

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.04.1978

(72)Inventor : HIRAMOTO YOSHI  
EGUCHI MASUICHI

## (54) HEAT-RESISTANT PHOTSENSITIVE MATERIAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a photosensitive material useful as insulating films of integrated circuits, etc. and giving a cured product having excellent heat resistance, by mixing a carboxylic acid group-containing aromatic polyamide, i.e. the precursor for a polyimide, with a compound having an unsaturated group and an amino group.

CONSTITUTION: A photosensitive material comprising (A) a polymer consisting mainly of a structure expressed by the formula (R1 and R2 are aromatic ring group; R3 is H, alkali metal ion or ammonium ion; n is 1 or 2), (B) a compound having a carbon-carbon double bond dimerizable or polymerizable by actinic radiation, and an amino group or its quaternary salt (e.g. diethylaminoethyl methacrylate, etc.), and if necessary (C) a sensitizer, a photo-polymerization initiator and copolymerizable monomers.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-145794

⑮Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑯日本分類 庁内整理番号 ⑰公開 昭和54年(1979)11月14日  
 C 08 G 73/10 26(5) E 131 6958-4 J  
 G 03 C 1/68 103 B 1 6791-2H 発明の数 1  
 G 03 F 7/08 116 A 415 7267-2H 審査請求 未請求  
 H 01 L 21/302 99(5) C 3 7113-5F

(全 8 頁)

⑮耐熱性感光材料

⑰発明者 江口益市

⑱特 願 昭53-43288

大津市園山一丁目1番1号 東

⑲出 願 昭53(1978)4月14日

レ株式会社滋賀事業場内

⑳発明者 平本叔

㉑出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目

大津市園山一丁目1番1号 東

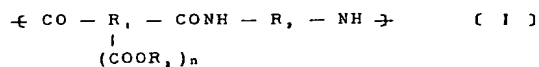
2番地

レ株式会社滋賀事業場内

## 明 細 書

1. 発明の名称 耐熱性感光材料  
 2. 特許請求の範囲

(1) A.



(ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は芳香族環状基を、R<sub>3</sub>は水素、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを表わす。nは1又は2である。

COOR<sub>n</sub>はアミド基に対してオルト又はペリの位置に結合している。)と。

なる構造単位(1)を主成分とするポリマ、

B. 化学線により2量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基又はその四級化塩を含む化合物(2)と、

C. 必要に応じて加える増感剤、光開始剤、重合モノマ

とからなる耐熱性感光材料。

3. 発明の詳細な説明。

本発明は耐熱性物質を与える新規な感光材料に

に関するものである。

本発明の耐熱性物質を与える新規な感光材料はとくに半導体工業における固体素子の絶縁層やパッシベーション層としては一般に無機物質が用いられている。これらの無機物質からなる層は熱的に安定であり、化学的にも不活性であるので、半導体素子の製造時及び使用時に要求される条件を満たしているが、とわれやすいという欠点がある。例えば、これらの層と素子を構成する他の部品との熱膨張係数が異なると、応力原因によるひび割れが生ずる。

近年、無機物質の代わりに、有機物質の使用が試みられており、一部の分野で成功している。

当該用途では加工工程の制約から、耐熱性の有機物質の使用が必須であり、耐熱性の評価の高いポリイミドの適用が広く検討されている。通常、ポリイミドの前駆体(ポリアミド酸)を塗布し、ついで熱処理により環化反応を起こさせ、不溶性のポリイミドをえている。

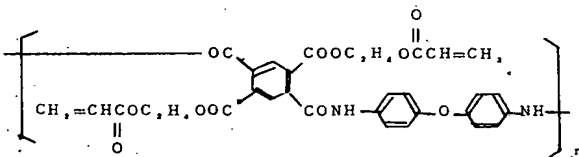
これらの用途では、通常、上下の導体層の導通

或いは外部リードとの導通のため、絶縁膜に穴をあける必要がある。つまり、ポリイミドの如き耐熱性の有機物質の均一な膜の状態で使用されるのではなく、穴のあいたレリーフ構造体として用いられる。

たとえば、Epifano と Jordan (ドイツ公開公報 1,764,977) は可溶性ポリイミド前駆体 (ポリアミド酸) から成る層の上にポジ型レジストを形成し、通常の光化学的手法によつてパターンを作つたあと、レジストがなくなつた部分のポリイミド前駆体の溶出、レジスト剥離、ポリイミド前駆体の熱処理を行なつて、ポリイミドのレリーフ・パターンをえている。又、Jones (J. Polymer Sci. Part C, 22, 773, 1969) と Agnihotri (Proc. SPE Reginal Tech. Conf. 74, 1976) はポリイミド層の上にフォトレジスト・パターンを形成し、各々ヒドラジン、エチレンジアミンをエッチング剤として用い、ポリイミドのレリーフ・パターンを間接的に作るこれらの方法はフォトレジスト膜の形成とその剥離という二つ

と重クロム酸塩の混合後たたちに使用する必要があり、工業的な応用には大きな制約となつてゐる。また、この系では、架橋された層中に無機イオンが存在するため、無機イオンの存在が信頼性に悪影響を及ぼす半導体用途には不適である。

耐熱性フォトレジストの他の例として、Kleeberg ら (USP 3,957,512, USP 4,040,831) の公表した、



で例示されるような構造のエステル基で感光性基を導入したポリイミド前駆体がある。これらのポリマは、主として、感光性基と2酸塩化物基を有する化合物とジアミンとを反応させることによつてえられている。これらの系では脱塩酸により生じた塩素イオンがそのままレジスト中に残り、半導体用途では信頼性に悪影響を及ぼす可能性があり、好ましくない。

#### 特開昭54-145794 (2)

の余分な工程を必要とするため、方法としては複雑になる。又、これらの方法に於いてはポリイミド層あるいはポリイミド前駆体層は各々全体としてエッチング液に対して同じ溶解性を有するもので、溶解部と残存部の境界が不明確になりやすい。

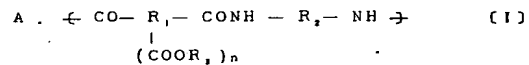
これらの欠点は耐熱性フォトレジストを用いて直接、耐熱性の有機物質からなるレリーフ・パターンを形成する方法で容易に解決できるが、公知の一般のフォトレジストは耐熱性の面で限界がある。

耐熱性フォトレジストとして、Kewin と Goldrick (Polymer Eng. & Sci. 14, 426, 1971) はポリイミド前駆体と重クロム酸塩からなる系を見出ししている。この系は感光性を有するので、通常の光化学的手法を用いて直接的にレリーフ・パターンの作製に使用できる。又、レリーフ・パターンを形成するポリイミド前駆体自体がパターン露光により、可溶部と不溶部を生ずるため、溶解部と残存部の境界が明確になる。しかしながら、この系は安定性が著しく悪く、ポリイミド前駆体

本発明は新規な耐熱性フォトレジストに関するものであり、該フォトレジストは優れた耐熱性、工業的な応用可能な保存安定性を有している。又、半導体の信頼性に悪影響を及ぼす無機塩を含有しないものもあり、とくにこの用途に有用である。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は



なる構成単位 (1) を主成分とするポリマ、

B. 化学線により2量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基又はその四級化塩を含む化合物、

C. 必要に応じて加える増感剤、光開始剤、重合モノマ、

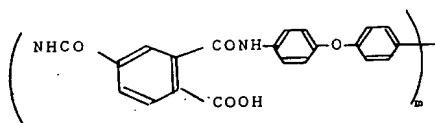
からなる耐熱性感光材料に関するものである。

構成単位 (1) は加熱あるいは触媒により閉環構造をとりうるもので、これらの構成単位からなるポリマは耐熱性を有する。

構成単位 (1) を主成分とするポリマは構成単

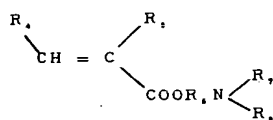
位(1)のみから成るものであつてもよいし、他の構成単位との共重合体であつてもよい。共重合に用いられる構成単位の種類、量はポリマの耐熱性を著しく損わない範囲で選択するのが望ましい。耐熱性としては最終パターン形成後(閉環熱処理後)窒素中、200℃、1時間加熱してもパターンのぼやけや熱減量を生じない程度のものが望ましい。共重合に用いられる構成単位は耐熱ポリマを与えるものが特に望ましく、それらの例は原ら「耐熱性高分子の現状及び最近の動向」(石油学会誌 17, 110~120, 1974)に示されている。

上記式中、R<sub>1</sub>は芳香族環であつて、構造単位(1)で示したCOOR<sub>1</sub>とカルボニル基がオルト又はペリ関係になりうるものである。同様な結合をうる芳香族性複素環であつてもよい。R<sub>1</sub>の例としてフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、2,2-ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基などが典型的な例として挙げられるが、これらに限定されない。とくに望ましいのはフェ

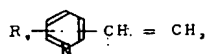


が好ましく用いられる。

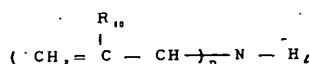
化学線により2量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基又はその四級化塩を含む化合物(II)として



(ここでR<sub>1</sub>は水素又はフェニル基、R<sub>2</sub>は水素又は低級アルキル基、Rは置換又は無置換の炭化水素基、R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>は置換又は無置換のアルキル基を各々表わす。)



(ここで、Rは無置換又は置換アルキル基を表わす。)

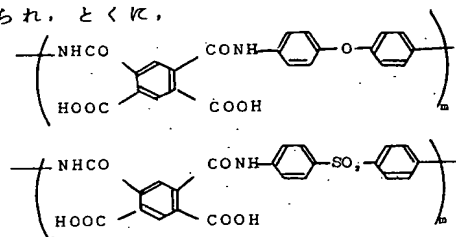


特開昭54-145794(3)  
ニル基及びベンゾフェノン基である。

R<sub>1</sub>は芳香族環又は芳香族性複素環である。R<sub>1</sub>の例としてジフェニルエーテル基、ジフェニルメタン基、ジフェニルスルホン基などが典型的な例として挙げられる。また、これらの基が感光性に悪影響を与えない範囲でアミノ基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基などの置換基を有していてもよい。とくにジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基が望ましく用いられる。

R<sub>1</sub>は水素、アルカリ金属イオンあるいは置換又は無置換のアモニウムイオンである。半導体絶縁膜の用途ではR<sub>1</sub>は水素の場合が最も望ましい。

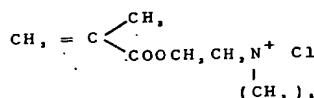
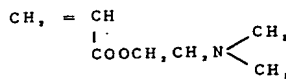
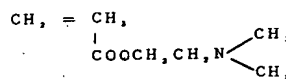
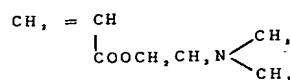
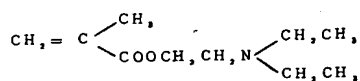
構造単位(1)を主成分とするポリマとして、ポリアミド酸、ポリアミドアミド酸が好ましく用いられ、とくに、

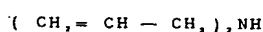
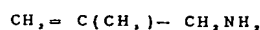
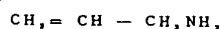
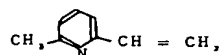
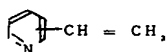
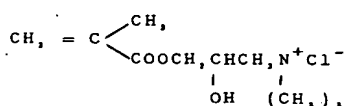


(ここで、R<sub>10</sub>は水素又はメチル基を表わし、n+1=3、n=1~3である。)

あるいはこれらの四級化塩などが例として挙げられる。

具体的な例としては、





などが挙げられる。

感光性の面から、とくにアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが好ましい。

アミノ基が四級化されていない化合物の場合は構造単位〔I〕のR<sub>1</sub>が水素のものと組合せるのが望ましい。アミノ基が四級化されている化合物の場合は構造単位〔I〕のR<sub>1</sub>がアルカリ金属イオン

られる。この溶液は構造単位〔I〕を主成分とするポリマと化合物〔II〕の他に、光開始剤、増感剤、共重合モノマあるいは基板との接着剤改良剤などを含んでいてもよい。増感剤、光開始剤はJ. Kosar [Light Sensitive Systems] (John Wiley & Sons, Inc. New York 1965) のP 143~146, P 160~188に記載されているものから適宜選択できる。増感剤および開始剤として、ミヒラ・ケトン、ベンゾインエーテル、2-ヒューチル-9, 10-アントラキノン、1, 2-ベンゾ-9, 10-アントラキノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどが好例として用いられる。

共重合モノマとしてモノマレイミド、ポリマレイミドあるいはそれらの置換体が好ましく用いられるが、これらには限定されない。

本発明の新規な耐熱性感光材料は通常のフォトレジスト技術でパターン加工できる。基板への塗布は、たとえば、高速回転塗布機(スピンナー)で行なうことができる。この塗布膜にネガマスク

#### 特開昭54-145794 (4)

又はアンモニウム・イオンのものと組合せるのが望ましい。この場合、溶液中にアルカリ金属の塩化物のような無機化合物が析出することが、沈殿・再溶解あるいは濾過などでとり除いておくのが望ましい。

化合物(II)はポリマの全構成単位の5%に相当する当量以上、望ましくはポリマの全構成単位の30%に相当する当量以上で、かつポリマ中の全カルボキシル基の当量の2倍以下の割合でポリマと混合されているのが望ましい。この範囲をはざれると感光性が悪くなつたり、現像への制約が多くなる。

本発明の感光材料は通常溶液の形で調合されるが、その場合の使用される溶媒はポリマの溶解性の面から主として極性溶媒が望ましい。極性溶媒の例としてジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホリアミドなどが好ましく用いられる。

本発明の感光材料は通常溶液の形で実用に供せ

を置き、化学線を照射する。化学線としてはX線、電子線、紫外線、可視光線などが例として挙げられるが、紫外線がとくに望ましい。ついで未露光部を現像剤で溶解除去することによりレリーフ・パターンをうる。現像剤はポリマの構造に合せて適当なものを選択する必要がある。

現像剤は通常、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホリアミドなどの感光材料の溶剤とメタノール、エタノール、その他の感光材料の非溶媒の混合系が好ましく用いられる。又アンモニア水やその他のアルカリ水溶液も使用可能な場合が多い。さらに又、感光材料の溶媒自体と使用可能な場合もある。現像後、えられたパターンを熱処理することにより、耐熱性のレリーフ・パターンに変換しうる。現像により形成されたレリーフ・パターンのポリマは耐熱ポリマの前駆体の形であり、熱処理によりイミド環やその他の環状構造を有する耐熱ポリマとなる。

本発明の感光材料を用いることにより耐熱性に

すぐれ、かつシャープの端面のパターンをうることが出来る。又、半導体に悪影響を及ぼす無機イオンを有していないパターンもえられる。さらに又、通常用いられているフォトレジストに比較して、すぐれた耐薬品性、絶縁特性、機械特性を有している。

本発明の感光材料の種々の基板への接着性を向上させるために、接着助剤を用いることも可能である。接着助剤として、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなど有機ケイ素化合物が例として挙げられる。

本発明の感光材料は半導体のパッシベーション膜、集積回路の多層回路の絶縁膜あるいはプリント回路の半田付保護膜などの形成に適用される。さらに、高耐熱性のフォトレジストとして金属付着やドライ・エッチング・プロセスへの応用も可能である。さらに又、耐薬品性などの特長を生かして一般のフォトレジストの分野への応用も可能である。

とメタノール（2部）の混合溶媒で現像し、レリーフ・パターンをえた。このパターンを350℃、5分熱処理することにより耐熱性のレリーフパターンをえた。このパターンを200℃で1時間熱処理してもパターンのぼやけも熱減量もなかつた。

#### 実施例 2

実施例 1 のポリマ溶液 50 g、ミヒラ・ケトン 1.15 g を 30 g のジメチルアセトアミドに溶解した溶液及びジエチルアミノエチルメタクリレート 1.02 g を 10 g のジメチルアセトアミドに溶解した溶液を混合した。

この溶液にフェニルマレイミド 1.15 g 添加して混合・溶解し、ついで濾過した。実施例 1 と同じ方法で塗膜、露光し、ジメチルアセトアミドで現像することにより端面のシャープなパターンをえた。このパターンを 350℃、5分熱処理することにより耐熱性のパターンをえた。

#### 実施例 3

実施例 1 のポリマ溶液 50 g、ミヒラ・ケトン 1.15 g を 30 g のジメチルアセトアミドに溶解

#### 特開昭54-145794 (5)

#### 実施例 1

ジアミノジフェニルエーテル 110 g を N-メチルピロリドン 278 g に溶解し、アミン溶液を調合した。無水ピロメリット酸 120 g をジメチルアセトアミド 308 g に分散させ、ついで N-メチルピロリドン 184 g を加えて溶解させ、酸溶液をえた。60℃のアミン溶液に酸溶液を加えて 3 時間反応させることにより、30℃で 60 ポアズの溶液 (A) をえた。

溶液 (A) 50 g、ミヒラ・ケトン 1.15 g を 30 g のジメチルアセトアミドに溶解した溶液及びジエチルアミノエチルメタクリレート 1.02 g を 10 g のジメチルアセトアミドに溶解した溶液を混合、濾過した。

えられた溶液をスピンナーでアルミニウム箔上に塗布し、ついで 100℃、5分乾燥して 3 μ の塗膜をえた。塗膜は強靱で、基板に充分密着していた。塗膜の上に縞模様のマスクを密着させ、23 mm の距離から 500 W 高圧水銀灯で 1.0 分間露光した。露光後、ジメチルホルムアミド (5部)

した溶液及びジエチルアミノエチルメタクリレート 1.02 g を 10 g のジメチルアセトアミドに溶解した溶液を混合した。この溶液にフェニルマレイミド 1.15 g 添加して、混合・溶解し、ついで濾過した。実施例 1 と同じ方法で塗膜、露光し、N-メチルピロリドンで現像することにより端面のシャープなパターンをえた。このパターンを 350℃、5分熱処理することにより耐熱性のパターンをえた。

#### 実施例 4

実施例 1 のポリマ溶液 50 g、ミヒラ・ケトン 1.15 g を 30 g のジメチルアセトアミドに溶解した溶液及びジメチルアミノエチルアクリレート 7.9 g を 10 g のジメチルアセトアミドに溶解した溶液を混合した。この溶液にフェニルマレイミド 1.15 g 添加して、混合、溶解し、ついで濾過した。実施例 1 と同じ方法で塗膜、露光しジメチルアセトアミド (8部) とメタノール (2部) の混合溶媒で現像し、良好なパターンをえた。このパターンを 350℃、5分熱処理することにより

耐熱性のパターンをえた。

#### 実施例 5

ジアミノジフェニルエーテル 53.6 g をジメチルアセトアミド 44.5 g と N-メチルピロリドン 44.5 g の混合溶媒に溶解し、さらにプロピレンオキシド 31.1 g 混合溶解して、-10℃に冷却する。この溶液に 4-クロロホルミル無水フタル酸 56.4 g を 3 回に分けて添加し、添加終了後室温に戻し、3 時間反応を継続し、ポリマ溶液 (B) をえた。30℃での粘度は 10 ポアズであつた。

ポリマ溶液 (B) 50 g、ミヒラ・ケトン 0.55 g を 11 g のジメチルアセトアミドに溶解した溶液、ジエチルアミノエチルメタクリレート 2.7 g を混合溶解し、さらにフェニルマレイミド 0.55 g を添加溶解した。この溶液をろ過し、実施例 1 と同じ方法で、塗膜、露光し、ジメチルアセトアミド (8 部) とメタノール (2 部) の混合溶媒で現像し、良好なパターンをえた。このパターンを 350℃、5 分熱処理して耐熱性のパターンをえた。

アンモニア水溶液で現像し、レリーフ・パターンをえた。このパターンを 200℃10 分、ついで 350℃5 分熱処理することにより耐熱性のパターンをえた。

#### 実施例 7

実施例 6 のポリアミド酸溶液 (C) 50 g に、フェニルマレイミド 0.55 g およびミヒラケトン 0.55 g をジメチルアセトアミド 6 g に溶解した溶液を添加混合した。この溶液にメタクリル酸エチルトリメチルアンモニウム塩化物 4.62 g をメタノール 5 g とジメチルアセトアミド 5 g の混合溶媒に溶解した溶液を添加混合して感光液を調合した。

えられた感光液を実施例 6 と同じ方法で塗膜、露光し、0.14% アンモニア水溶液で現像し、レリーフ・パターンをえた。このパターンを 200℃10 分、ついで 350℃5 分熱処理することにより耐熱性のパターンをえた。

#### 実施例 8

実施例 6 のポリアミド酸溶液 50 g に、ジアリルアミン 2.56 g を蒸留水 4 g とジメチルアセト

特開昭54-145794(6)

#### 実施例 6

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 110 g を N-メチル-2-ピロリドン/ジメチルアセトアミド = 50/50 (重量比) からなる混合溶媒 1000 g に溶解し、アミン溶液を調合した。次にこのアミン溶液をアイスバスで 30℃以下に保ちながら、無水ピロメリット酸 120 g を粉末で添加した。無水ピロメリット酸を添加終了後、反応系内の温度を 20℃に保ち 3 時間反応させたのち N-メチル-2-ピロリドン/ジメチルアセトアミド = 50/50 (重量比) からなる混合溶媒 842 g で希釈し、30℃で 20 ポアズのポリアミド酸溶液 (C) をえた。

溶液 (C) 50 g に 2-ビニルピリジン 2.77 g、フェニルマレイミド 0.55 g およびミヒラケトン 0.55 g をジメチルアセトアミド 6 g に溶解した溶液を添加混合した。

えられた溶液をスピンナーでアルミ箔上に塗布し、ついで 100℃、2 分乾燥して 5 μ の塗膜をえた。以下実施例 1 と同じ方法で露光後、1.4%

アミド 5 g の混合溶媒に溶解した溶液を添加混合した。ついでフェニルマレイミド 0.55 g およびミヒラケトン 0.55 g をジメチルアセトアミド 6 g に溶解した溶液を添加し、感光液を調合した。

えられた感光液を実施例 6 と同じ方法で塗膜、露光後、N-メチル-2-ピロリドンで現像し、レリーフ・パターンをえた。このパターンを 200℃10 分、ついで 350℃5 分熱処理することにより耐熱性のパターンをえた。

特許出願人 東レ株式会社

手続補正書 53.12.25  
昭和 年 月 日

特許庁長官 殿  
(担当審査官 殿 コード 66 )

1. 事件の表示 昭和 53 年特許願第 43288 号

2. 発明の名称 耐熱性感光材料

3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住所 東京都中央区日本橋室町二丁目2番地  
名称 (315) 東レ株式会社  
代表取締役社長 藤吉次英

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」および  
「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのような極性溶媒、アルカリ水溶液などが剥離剤として好ましく用いられる。熱処理をしてイミド閉環をした場合は、ヒドラジン・ヒドラート、ヒドラジン・ヒドラートとエチレンジアミンの混合溶媒、強アルカリ水溶液、その他の公知のポリイミド・エッチング剤が用いられる。いずれも通常温度が高い方が剥離速度が速い。

本発明の感光材料は、半導体のパッシベーション膜、集積回路の多層配線の絶縁膜、集積回路のイオン注入の保護膜、半田付けの境界を画する半田ダム、集積回路のアイソレーション用溝を埋める樹脂、集積回路のフライン・パターン形成時に用いられるリフト・オフ法用のリフト・オフ材、あるいはプリント回路」

(1) 同第 2 2 頁 9 行目

「パターンをえた。」の次に下記の文を追加する。

特開昭54-145794 (7)

(1) 明細書第 1 頁目

特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 同第 4 頁 20 行目

「この系は」を「この系は」と補正する。

(3) 同第 1 4 頁 1 3 行目

「自体と使用可能」を「自体が使用可能」と補正する。

(4) 同第 1 5 頁 1 1 行目～1 5 行目

「オキシプロビトリメトキシシランなど……プリント回路」を下記の通り補正する。

「オキシプロビトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビトリメトキシシラン、γ-アミノプロビトリメトキシシランなど有機ケイ素化合物、アルミニウムアセチルアセトネートなどのアルミニウム・キレート化合物が例として挙げられる。

本発明の感光材料の塗膜を形成させた後、不要部を除去したい場合は適当な剥離剤によることが可能である。熱処理前の塗膜の場合は露光部、未露光部にかかわらず、ジメチルスルホキシド、ジ

「実施例 9

4, 4'-ニシアミノジフェニルエーテル 100.1 g を N-メチル-2-ピロリドン 1480 g に溶解し、10℃に冷却後、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 161.1 g を粉末で添加した。次に反応系内の温度を 55℃に保ち 2 hre 反応させ、30℃に冷却した。このようにして得られたポリアミド酸溶液にメタクリル酸ジメチルアミノエテル 157.3 g、ミヒラーズケトン 131 g を N-メチル-2-ピロリドン 463 g に溶解した溶液を添加混合し、粘度 1.1 ポアズ (30℃) の感光液を得た。

γ-アミノプロビトリメトキシシラン処理をした酸化ケイ素被膜付シリコン・ウエーハ上にスピンナーでこの感光液を塗布し、80℃20 min 乾燥後、4 μ の塗膜を得た。次にこの膜を 500 W の超高圧水銀灯で 23 cm の距離から接触マスクを通して 60 sec 照射後、ジメチルアセトアミド/メタノール/イソプロパノール = 50/30/20 (容積比) からなる溶液で現像し、アセト



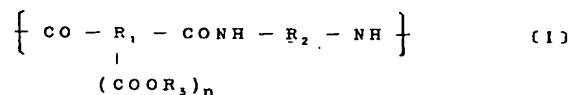
ンでリンスした。このようにして得られたレリーフパターンを150, 300, 350 (°C) の温度で各5 U min 熱処理し、端面のシャープなパターンを得た。次にこのパターンにNTカッターを用いて切り傷を入れ、切り傷と直角方向にニチバン製のセロテープを貼りつけ、セロテープを剝離した時パターン膜は剝離しなかつた。」

特開昭54-145794 (8)

&lt; 別 紙 &gt;

特許請求の範囲

(1) A.



(ただし、 $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  は芳香族環状基を、 $\text{R}_3$  は水素、アルカリ金属イオン又はアンモニウム・イオンを表わす。 $n$  は1又は2である。 $\text{COOR}_3$  はアミド基に対してオルト又はペリの位置に結合している。)

なる構造単位(1)を主成分とするポリマと、

B. 化学線により2量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基又はその四級化塩を含む化合物(II)と、

C. 必要に応じて加える増感剤、光開始剤、共重合モノマ

とからなる耐熱性感光材料。

手 続 補 正 書  
54.6.13  
昭和 年 月 日

特 許 庁 長 官 殿

( 担当審査官 駿 コード/6 )

1. 事件の表示  
昭和53年特許願第43288号
2. 発明の名称  
耐熱性感光材料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都中央区日本橋室町二丁目2番地  
名 称 (315) 東レ株式会社  
代表取締役 社長 藤 吉 次 英

4. 補正命令の日付 自発
5. 補正により増加する発明の数 なし
6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

特許庁

## (1) 明細書第13頁20行目

「行なうことができる。この塗布膜」を次の通り補正する。

「行なうことができる。基板への塗布は通常1回塗りで行なわれるが、均一な膜厚の厚膜形成あるいはピンホールの少ない薄膜形成などを目的とする場合は2回以上の多数回塗りが好ましく用いられる。この塗布膜」

## (2) 同第14頁10行目

「エタノール、その他の」を「エタノール、水、その他の」と補正する。

## (3) 同第14頁14行目

「場合もある。現像後、」を「場合もある。又、 $\gamma$ -ブチロラクトンとメタノールの混合溶媒も使用できる。現像後、」と補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**